

## **Verfahren zur Synthese von Copolymeren zur Herstellung von Polymethacrylimiden**

### **Technisches Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Copolymere auf der Basis von (Meth)acrylamiden und (Meth)acrylestern, welche durch radikalische Polymerisation in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel hergestellt werden. Diese Copolymere können als Formmasse zur Herstellung von Polymethacrylimidschaumstoffen oder -formmassen verwendet werden.

### **Stand der Technik**

Polymethacrylimide finden in zwei Formen der Derivatisierung großtechnische Anwendung. Zum einen ist hier das Poly-N-methylmethacrylimid (PMMI) zu nennen, welches unter dem Handelsnamen PLEXIMID<sup>®</sup> erhältlich ist. PMMI ist ein hochwärmeformbeständiger, transparenter Kunststoff mit hoher UV-Stabilität. PMMI findet als spritzgießbare Formmasse z.B. im Automobilbereich Anwendung. Die Herstellung von PMMI-Formmasse erfolgt durch eine polymeranaloge Umsetzung von Polymethylmethacrylat-Formmasse mit Methylamin in einem Extruder.

Bei dem zweiten großtechnisch verfügbaren Polymethacrylimidtyp handelt es sich um die unsubstituierte Variante, d.h. es liegt keine N-Alkylierung vor. Dieses wird daher einfach als Polymethacrylimid (PMI) bezeichnet. Die Herstellung erfolgt im Gußverfahren, weshalb PMI im Gegensatz zu PMMI hohe Polymerisationsgrade besitzt und nicht mehr schmelzbar ist. PMI findet als hochwärmeformbeständiger, kriechfester Schaum breite Anwendung bei Sandwichkonstruktionen und ist unter dem Handelsnamen ROHACELL<sup>®</sup> erhältlich.

Die Herstellung von PMI-Schaum erfolgt im Gussverfahren (DE 3346060). Hierbei werden die Monomere Methacrylsäure und Methacrylnitril mit Initiatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls anderen Monomeren oder Additiven gemischt und in eine Kammer aus Glas und/oder Metallplatten gefüllt, die mit einer Dichtschnur auf einem bestimmten Abstand gehalten werden. Diese Kammer wird in einem Wasserbad mit definierter Temperatur versenkt und das erhaltene Copolymerisat in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 150°C und 250°C in ein Polymethacrylimid umgesetzt und gleichzeitig geschäumt. Problematisch ist hierbei, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäure wesentlich höher als die von Methacrylnitril ist, weshalb während der Polymerisation zuerst die Methacrylsäure reagiert, so dass ein Gemisch aus Copolymeren mit deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen erhalten wird. Weiterhin ist die Abführung der Polymerisationswärme beim Gußverfahren schwierig. Vor allem mit steigender Polymerisatdicke (>20 mm) kann bei unzureichender Wärmeabfuhr oder zu hoher Polymerisationstemperatur eine unkontrollierte Polymerisation eintreten, die eine Zerstörung des Materials und eventuell auch seiner unmittelbaren Umgebung zur Folge hat. Die gewählten Polymerisationstemperaturen und damit -geschwindigkeiten müssen bei dem Kammerverfahren daher so niedrig eingestellt werden, dass die Polymerisationsdauer je nach Dicke mehr als eine Woche betragen kann.

In JP 04170408 und in EP532023 wird die Herstellung von PMI-Schäumen beschrieben. Zunächst wird durch Massepolymerisation ein Copolymerisat aus tert-Butylmethacrylat, Methacrylsäure und Methacrylnitril hergestellt. Durch die Verwendung von tert-Butylmethacrylat, das beim Erhitzen Isobuten abspaltet, kann dabei auf den Zusatz von weiteren Treibmitteln verzichtet werden. Auch dieses Verfahren hat zwei Nachteile: Erstens handelt es sich wie oben um ein Gussverfahren, was die bereits diskutierten Probleme mit der Wärmeabfuhr mit sich bringt. Zweitens lassen die beanspruchten Zusammensetzungen auf der Basis von Methacrylnitril keine Substitution des Imid-Wasserstoffatoms durch andere funktionelle Gruppen zu.

Ein weiteres bekanntes Verfahren, das bereits einige der oben genannten Probleme lösen konnte, ist die in WO03/033556 beschriebene Herstellung von N-substituierten Polymethacrylimiden in einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel in Gegenwart von Cyclodextrinen. Das dort beschriebene Verfahren hat aber den Nachteil, dass die dort zur Polymerisation notwendigen Cyclodextrine in relativ hohen Konzentrationen von 150mol% bezogen auf 100 mol% Monomere und mehr eingesetzt werden müssen und anschließend aufwändig vom Polymerisat abgetrennt werden müssen. Darüber hinaus kann unsubstituiertes Methacrylamid nicht eingesetzt werden, denn dieses Monomer ist zu polar, um eine Einschlussverbindung mit den Cyclodextrinen einzugehen.

### Aufgabe

Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse zu entwickeln, die durch Erhitzen zu einem PMI-Schaum weiterverarbeitet werden kann. Das Verfahren soll eine ausreichende Wärmeabführung gewährleisten und damit die Herstellung großer Mengen in kurzer Zeit möglich machen.

Ferner soll das Verfahren die Möglichkeit der Substitution des Imid-Wasserstoffatoms von Polymethacrylimid ermöglichen, um die Schaumeigenschaften durch die Wahl der Seitenketten gezielt zu beeinflussen. Nicht zuletzt sollen im Rahmen des Verfahrens Monomere zur Reaktion gebracht werden, die im Gegensatz zu dem Comonomerpaar Methacrylsäure/Methacrylnitril über eine vergleichbare Reaktivität verfügen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen daher vorzugsweise Monomere verwendet werden, die ideal statistische Copolymere liefern ( $r_1 \approx 1$ ,  $r_2 \approx 1$ ,  $r_1$  und  $r_2$  sind die Copolymerisationsparameter) oder sogar zu alternierenden Copolymerisaten neigen ( $r_1, r_2 \approx 0$ ). Um aufwändige Reinigungsschritte des Polymerisats zu vermeiden, soll darüber hinaus auf den Einsatz von Cyclodextrinen verzichtet werden.

## Lösung

Die oben genannten Aufgaben können durch eine Fällungs- oder eine Suspensionspolymerisation der Monomere in Gegenwart eines wäßrigen Verdünnungsmittels gelöst werden.

Durch die Durchführung der Polymerisation in Gegenwart einer wäßrigen Phase ist wegen der hohen Wärmekapazität des Wassers insbesondere im Vergleich zu der erwähnten Gusspolymerisation eine ausgezeichnete Wärmeabfuhr gewährleistet.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren werden

(Meth)acrylamide  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{CONHR}^2$  (A)

und Alkyl(meth)acrylester  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{COOR}^5$  (B)

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (C) copolymerisiert.

Die Gruppe der (Meth)acrylamide (A) ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ) umfasst neben dem wasserlöslichen Methacrylamid auch N-substituierte (Meth)acrylamide ( $\text{R}^2 \neq \text{H}$ ). Dabei kann  $\text{R}^2$  ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 36 C-Atomen sein, der zusätzlich Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, und Phosphoratome in Form von typischen organischen Funktionalitäten, wie beispielsweise Ether-, Alkohol-, Säure-, Ester-, Amid-, Imid-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Phosphinsäure-, Phosphinsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureesterfunktion, Silicium-, Aluminium- und Boratome oder auch Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod enthalten kann. Als Beispiele für  $\text{R}^2$  seien genannt, ohne hierauf beschränkt zu sein: Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl,  $-\text{R}^3\text{-PO}(\text{OR}^4)_2$ , wobei  $\text{R}^3$  ein Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen ist und  $\text{R}^4$  ein Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen ist,

Methyldimethylphosphonat, Methyldiethylphosphonat, Methyldiisopropylphosphonat. Ferner können auch Mischungen aus verschiedenen Methacrylamiden eingesetzt werden.

Als verzweigte Alkylmethacrylate (B) können neben tert-Butylmethacrylat ( $R_5$ =tert-Butyl) z.B. auch iso-Propylmethacrylat ( $R_5$ =iso-Propyl), sec-Butylmethacrylat ( $R_5$ =iso-Butyl) oder auch Methacrylester längerkettiger sekundärer oder tertiärer Alkoholen ( $R_5$ =Alkyl) verwendet werden. Auch die entsprechenden Alkylesteracrylate ( $R_1$ =H) oder Mischungen der genannten Monomere sind verwendbar. Durch Copolymerisation mit einem oder mehreren weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere variiert werden.

Die Polymerisation der Monomere (A) und (B) erfolgt nach Art einer Fällungs- oder einer Suspensionspolymerisation in einem wäßrigen Medium (C), vorzugsweise in Wasser. Unter dem Begriff wäßrigem Medium sollen im vorliegenden Zusammenhang Mischungen aus Wasser und damit mischbaren organischen Flüssigkeiten verstanden werden. Solche organischen Flüssigkeiten sind beispielsweise Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, alkoxylierte  $C_1$  – bis  $C_{20}$  – Alkohole, ferner Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Mischungen. Falls die Polymerisation in Mischungen aus Wasser und mit Wasser mischbaren Lösemitteln erfolgt, so beträgt der Anteil an mit Wasser mischbaren Lösemitteln in der Mischung bis zu 45 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Polymerisation jedoch in Wasser durchgeführt.

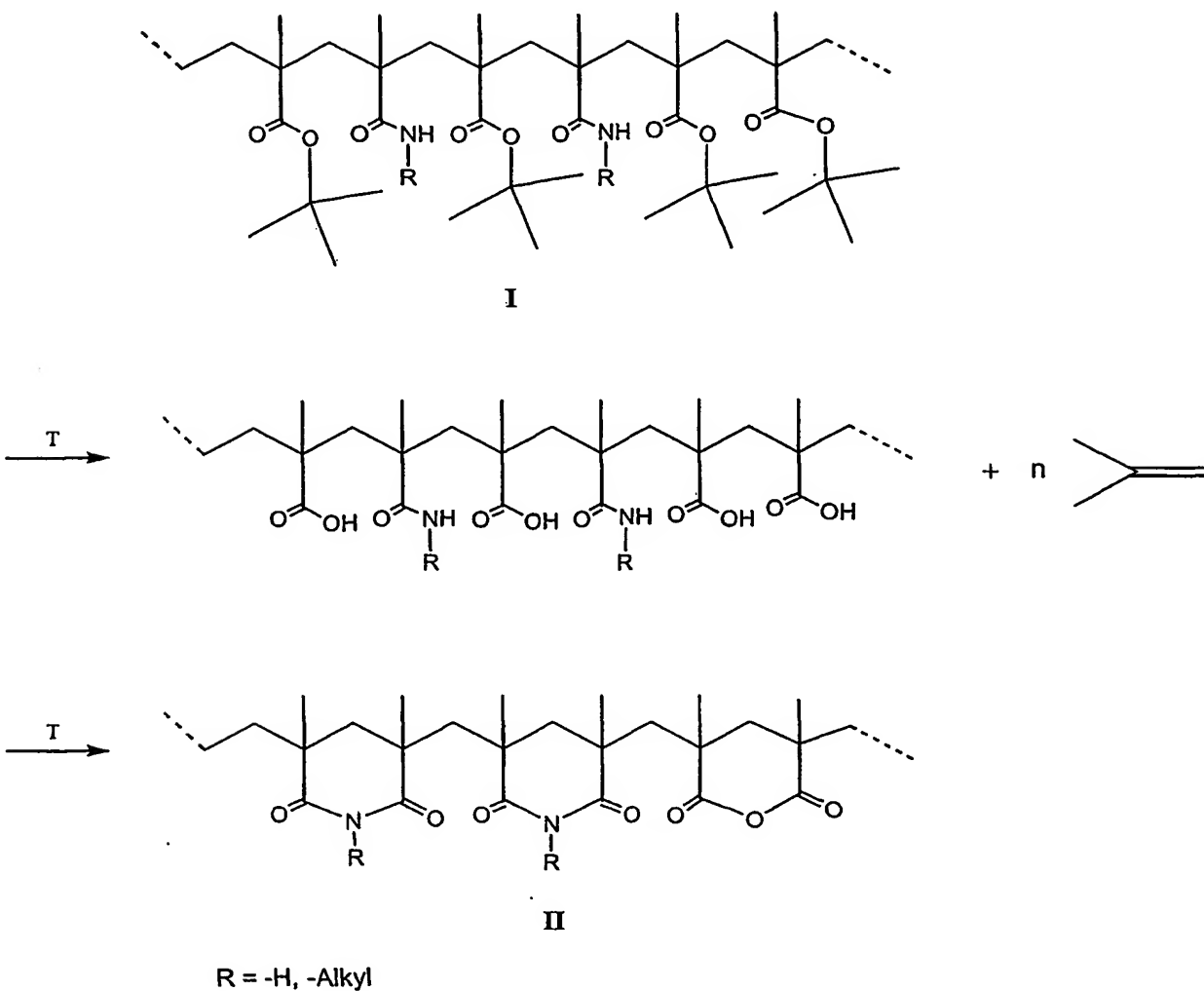
Die Fällungs- oder Suspensionspolymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von 10 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 140 °C. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomere, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das

Reaktionsgefäß, wobei die Mischung der Komponenten auch außerhalb des Reaktionsgefäßes kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Monomere und der Polymerisationsinitiator können jedoch bei kleineren Ansätzen im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei man gegebenenfalls durch Kühlen für eine ausreichend schnelle Abfuhr der Polymerisationswärme sorgen muss.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen die bei radikalischen Polymerisationen üblicherweise verwendeten Verbindungen in Betracht, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale liefern, wie z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 15, vorzugsweise 0,02 bis 10 Gew-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Auch die Anwendung der bekannten Redoxinitiatoren, bei denen die reduzierende Komponente im molaren Unterschuss angewendet wird, sind geeignet. Bekannte Redoxinitiatoren sind beispielsweise Salze von Übergangsmetallen wie Eisen-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadin-III-acetat. Als Redoxinitiatoren kommen weiterhin reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, wie Sulfite, Bisulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen oder reduzierend wirkende Phosphorverbindungen, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, wie beispielsweise Natriumhypophosphit, phosphorige Säure und Phosphite in Betracht. Ferner können auch Mischungen der genannten Initiatoren bzw. Initiatorsysteme eingesetzt werden.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu steuern, kann man die Polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchführen. Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylammoniumphosphat. Weiterhin können Regler eingesetzt werden, die Schwefel in organisch gebundener Form enthalten, wie SH-Gruppen aufweisende organische Verbindungen wie Thioglykolelessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan. Als Regler können weiterhin Salze des Hydrazins wie Hydraziniumsulfat eingesetzt werden. Die Mengen an Regler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, betragen 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew-%.

Durch Erhitzen des Copolymeren auf 100 – 300 °C, gegebenenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre oder im Vakuum, erhält man durch thermische syn-Eliminierung aus den tert-Butylester-Einheiten (I) Isobuten bzw. andere leichtflüchtige Eliminierungsprodukte aus den Alkylester-Einheiten. Die dabei entstehenden Säuregruppen reagieren zum Teil mit benachbarten Amidgruppen weiter und es resultiert ein Copolymer aus Imid-, Anhydrid-, Amid- und restlichen Alkylester-Einheiten (II).



Die thermische syn-Eliminierung ist bei Poly(tert-Butylmethacrylat) gegenüber der Depolymerisation favorisiert. Die Bildung von Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten verhindert die Depolymerisation und somit den Abbau zu den jeweiligen Monomeren (G.Scott, Polymer Degradation and Stabilisation, 1. Polymers and Polymerisation, University Press, Cambridge, GB, 1985). Die Freisetzung von Isobuten kann auch durch Entschützung der Carbonsäure durch photogenerierte Säure PAG katalysiert werden, vgl. Chem.



Mater. 1996, **8**, 2282-2290. Ebenso kann die Eliminierung durch saure Hydrolyse erfolgen (K. Matsumoto et al., J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2001, Vol. **39**, 86-92).

Die durch die thermische Eliminierung freigesetzten Alkene agieren als Treibmittel. Führt man die Reaktion in dünner Schicht durch, so diffundiert das Treibmittel ab und man erhält blasenfreie, farblose Filme, vgl. Angew. Makromol. Chem., II, 1970, **119**, 91-108. Eine Schäumung kann erreicht werden, indem man aus dem Polymer vor dem Erhitzen z.B. durch Verpressen einen Block herstellt oder indem man das Polymer unter Druck aufschmilzt, so dass das entstehende Treibgas im Polymer gelöst bleibt. Letzteres kann beispielsweise durch Extrusion oder durch Schaumspritzguss erreicht werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebene Polymerisation von Copolymeren aus (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden in Gegenwart von einem wässrigen Verdünnungsmittels hat im Vergleich zum Stand der Technik folgende Vorteile:

Durch die Polymerisation im Verdünnungsmittel Wasser bzw. in wässrigen Lösungsmittelgemischen ist jederzeit eine gute Abführung der Reaktionswärme gewährleistet, so dass die Polymerisationstemperatur auch bei hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten in einem engen Rahmen eingehalten werden kann.

Die Polymerisation kann kostengünstig unter Normaldruck, falls erforderlich aber auch unter erhöhtem Druck oder im Vakuum durchgeführt werden.

Der weitgehende Verzicht auf organische Lösungsmittel ist wirtschaftlich und hat durch die Ressourcenschonung ökologische Vorteile. Auch unter dem Aspekt der Arbeitssicherheit ergeben sich Vorteile, da Wasser als Lösungsmittel vollkommen

unbedenklich ist und organische Lösungsmittel im Gemisch mit Wasser eine wesentliche Erniedrigung des Dampfdruckes erfahren, so dass sowohl die Belastung der Raumluft als auch die Brand- und Explosionsgefahr gemindert sind.

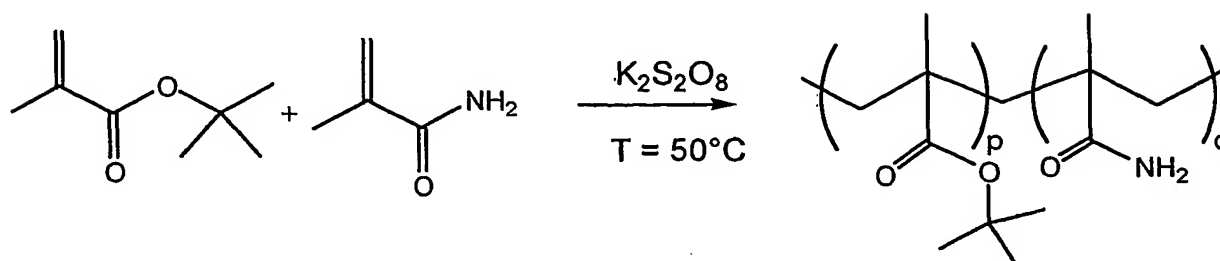
Da die resultierenden Copolymere im Verdünnung- und Kühlmittel Wasser unlöslich sind, ist eine Abtrennung des Polymerisats auf technisch einfachem und kostengünstigem Wege zum Beispiel durch Filtration oder durch Zentrifugieren möglich. Da auf den Einsatz von Cyclodextrinen verzichtet werden kann, entfallen weitere Reinigungsschritte des Polymers.

Beim Erhitzen der Copolymere findet eine thermische syn-Eliminierung der sekundären bzw. tertiären Alkoholester statt. Die dabei entstehenden Alkene wirken als Treibmittel zur Schaumbildung. Eine Schäumung findet also ohne zusätzlichen Einsatz von Treibmitteln statt. Dennoch ist der Einsatz von zusätzlichen Treibmitteln wie beispielsweise Azodicarbonamid oder Harnstoff zur Regulierung der Schaumdichte möglich. Die Menge an zugesetztem Treibmittel beträgt üblicherweise 0 – 20 Gew.-%, kann aber auch höher sein.

Die Verwendung von (Meth)acrylamiden als Comonomere zu den (Meth)acrylestern bieten gegenüber der Copolymerisation von Methacrylnitril und (Meth)acrylestern den Vorteil, dass N-substituierte Imide zugänglich sind, indem man ein Wasserstoffatom am Stickstoff des (Meth)acrylamids substituiert.

Erfindungsgemäß hergestellte Polymere sind zur Herstellung von Schäumen oder von, auch N-substituierten, PMI-Formmassen geeignet.

## BEISPIELE

Synthese von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-N-methacrylamid)

## Beispiel 1:

Ein 4 L-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einem KPG-Rührer und einer Stickstoff-Zufuhr, wurde dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 3400 mL im Ultraschallbad entgastes, destilliertes Wasser wurden in den Kolben eingebracht. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde 10 Stunden lang Argon durch die Lösung geleitet. Nun wurden unter Argon-Gegenstrom 24.03 g (0.282 mol) Methacrylamid und 45.83 mL (0.282 mol) *tert*-Butylmethacrylat hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde erneut unter starkem Rühren mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt. Nun wurden 1 mL der Initiatorlösungen (Redox-Initiatoren  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) in die Reaktionslösung pipettiert, so dass die Initiatorkonzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug. Die Copolymerisation wurde nach 4 h durch Kühlen in einem Eisbad und durch Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Laut NMR wurde das Amid zu einem Anteil von 0.57 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht betrug 774 400 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht 383 500 g/mol und die Polydispersität 2.0. Die Glasübergangstemperatur des Copolymeren beträgt 125 °C.

**Beispiel 2:**

Die Herstellung und Polymerisation erfolgte analog zu Beispiel 1. Es wurden jedoch lediglich 0.41 g (4.8 mmol) Methacrylamid und 0.68 g (4.8 mmol) *tert*-Butylmethacrylat eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem 250 mL-Dreihalskolben bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Die Polymerisation wurde nach 4 h abgebrochen. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 30 % erhalten. Laut NMR wurde das Amid zu einem Anteil von 0.53 eingebaut. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht betrug 233 100 g/mol, das zahlengemittelte Molekulargewicht 107 900 g/mol und die Polydispersität 2.2. Die Glasübergangstemperatur des Copolymeren beträgt 122 °C.

**Beispiel 3:**

Ein 100 mL-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einer Stickstoff-Zufuhr, wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nun wurden die Initiatorlösungen (Redox-Initiatoren 0.215 g  $K_2S_2O_8$  (0.8 mmol) und 0.15 g  $Na_2S_2O_5$  in 23 mL Wasser) in den Dreihalskolben eingebracht. Der Reaktionsansatz wurde unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt (Tabelle 1). 2.84 g (20 mmol) *tert*-Butylmethacrylat und 1.7 g (20 mmol) Methacrylamid wurden in 7 mL Methanol gelöst. Diese Mischung wurde tropfenweise innerhalb von 15 min zu der Initiatorlösung hinzugegeben, während ein leichter Stickstoff-Strom durch die Lösung geleitet wurde. Die Copolymerisation wurde nach der jeweiligen Reaktionsdauer (Tabelle 1) durch Hinzufügen von 0.1 g Methylhydrochinon als Inhibitor beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 200 mL Methanol gewaschen, abfiltriert, erneut mit 3 x 50 mL Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für durchgeführte Copolymerisationen in Wasser-Methanol-Gemisch

Nr	Molares Verhältnis <i>tert</i> -Butylmethacrylat/Methacrylamid	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [mol-%]	T [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]	Amid-Gehalt <sup>1)</sup> [mol-%]
3a	1 / 1	2	RT	4	66	30
3b	1 / 1	4	RT	4	62	23
3c	1 / 1	4	40	4	70	20
3d	1 / 1	4	RT	4	75	32

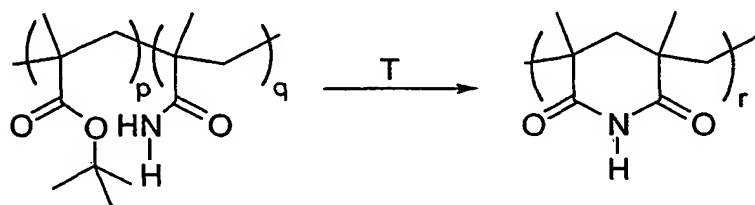
<sup>1)</sup> Aus N-Gehalt (Elementaranalyse), Infrarotspektroskopie

#### Beispiel 4:

Ein 100 mL-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einer Stickstoff-Zufuhr wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. 2.55 g (20 mmol) Methacrylamid wurden in 30 mL entgastem, destillierten Wasser gelöst. Nun wurden unter Rühren und im Stickstoff-Gegenstrom 2.84 g (30 mmol) *tert*-Butylmethacrylat hinzugefügt. Die Emulsion wurde 10 min unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt und anschliessend auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt. Die Copolymerisation wurde durch Zugabe der Initiatoren (0.27 g (1 mmol) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 0.19 g (1 mmol) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) initiiert. Die Copolymerisation wurde nach der jeweiligen Reaktionsdauer (Tabelle 2) durch Hinzufügen von 0.1 g Methylhydrochinon als Inhibitor beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert, mit 200 mL Methanol gewaschen, abfiltriert, erneut mit 3 x 50 mL Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für durchgeführte Copolymerisationen in Wasser

Nr	Molares Verhältnis <i>tert</i> -Butylmethacrylat/Methacrylamid	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [mol-%]	T [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]	Amid-Gehalt <sup>1)</sup> [mol-%]
4a	1 / 1	2+2	20	24	86	36
4b	1 / 1.5	2	20	24	90	49
4c	1 / 1.5	2	40	8	80	54
4d	1 / 1.5	2	50	6	78	48

<sup>1)</sup> Aus N-Gehalt (Elementaranalyse), InfrarotspektroskopieThermolyse der Copolymere zu Poly(methacrylimiden)

## Beispiele 5-9: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 1

Das Copolymer aus Beispiel 1 wurde fein pulverisiert und zu Tabletten mit 12.5 mm (Beispiele 5, 8, 9) bzw. 40 mm (Beispiele 6, 7) Durchmesser verarbeitet. Die Tabletten wurden durch Erwärmen unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen geschäumt. Die Zusammensetzung des Copolymerschaumes wurde mit NMR, die Glasübergangstemperaturen mit DSC bestimmt.

Tabelle 3: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 1

Nr	Schäumen	Massenverlust	Imid/Amid/Anhydrid	T <sub>g</sub>	Dichte
	min/°C	Gew. %	mol%	°C	kg/m <sup>3</sup>
5	130/190	25	23/22/55	125	443
6	120/250	52	73/0/27	213	274
7	115/250	51	78/0/22	214	252
8	42/240	42	71/0/29	211	600
9	95/250	71	58/0/42	215	500

Beispiele 10-12: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 2

Das Copolymer aus Beispiel 2 wurde fein pulverisiert und zu Tabletten mit 12.5 mm Durchmesser verarbeitet. Die Tabletten wurden durch Erwärmen unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen geschäumt. Die Zusammensetzung des Copolymerschaumes wurde mit NMR, die Molekulargewichte mit Volumenausschlusschromatographie bezogen auf PS Standards und die Glasübergangstemperaturen mit DSC gestimmt.

Tabelle 4: Schäumen des Copolymers aus Beispiel 2

Nr	Schäumen	Massenverlust	Imid/Amid/Anhydrid	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub>	Dichte
	min/°C	Gew. %	mol%	kg/mol	°C	kg/m <sup>3</sup>
10	92/220	26		23/12.4	163	264
11	56/250	37		36.8/11.7	153	334
12	192/215	47	73/0/27	21.9/9.1	210	

### Vergleichsbeispiel 1:

Zu einem Gemisch aus 5700g Methacrylsäure, 4380g Methacrylnitril und 31g Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 330g Isopropanol und 100g Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 4g tert.-Butylperpivalat, 3,2g tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10g tert.-Butylperbenzoat, 10,3g Cumylperneodecanoat, 22g Magnesiumoxid, 15g Trennmittel (PAT 1037a) und 0,07g Hydrochinon hinzugefügt.

Diese Mischung wurde 68 h bei 40°C und in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50 cm und einer 18,5mm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 32h einem von 32°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen.

Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h 25min bei 205°C. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 235 kg/m<sup>3</sup> auf.

### Vergleichsbeispiel 2:

Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m<sup>3</sup> wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-Teile DMMP als Flammschutzmittel eingesetzt wurden. Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620g Methacrylsäure und 4380g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 20g Trennmittel (MoldWiz) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon.



Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50\*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 215°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m<sup>3</sup> auf.

### Vergleichsbeispiel 3

Hierzu wurden einer Mischung an 5700g Methacrylsäure und 4300g Methacrylnitril 140g Formamid und 135g Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g tert.-Butylperbenzoat, 4,0g tert.-Butylperpivalat, 3,0g tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10g Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammenschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 15g Trennmittel (PAT) und 70g ZnO und 0,07g Hydrochinon.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50\*50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 220°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m<sup>3</sup> auf.

### Vergleichsbeispiel 4

Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 2, außer daß die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m<sup>3</sup> betrug.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten aus  
A) (Meth)acrylamiden (A) der Formel I



wobei gilt:



$\text{R}^2$  ist ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 36 C-Atomen, der zusätzlich Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, und Phosphoratome in Form von typischen organischen Funktionalitäten, wie Ether-, Alkohol-, Säure-, Ester-, Amid-, Imid-, Phosphonsäure-, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Phosphinsäure-, Phosphinsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureesterfunktion, Silicium-, Aluminium- und Boratome oder auch Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod enthalten kann, kann Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl, Octyl, Dodecyl, Octadecyl, oder  $-\text{R}_3\text{-PO(OR}_4)_2$ ; wobei  $\text{R}_3$  einen Alkylrest mit bis zu 12 C-Atomen ist und  $\text{R}_4$  ein Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen ist, Methylendimethylphosphonat, Methylendiethylphosphonat bedeuten.

B) Alkyl(meth)acrylestern  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{COOR}^5$

wobei gilt:  $\text{R}^1$  hat die oben angegebenen Bedeutungen.  $\text{R}^5$  kann die Bedeutungen iso-Propyl oder tert-Butyl annehmen oder iso-Butyl annehmen, ferner kann  $\text{R}^5$  auch ein längerkettiger sekundärer oder ein längerkettiger tertiärer Alkohol sein.

C) einem wasserhaltigen Verdünnungsmittel  
und gegebenenfalls weiterer, mit A) oder B) copolymerisierbarer Monomere,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Monomere A) und B) in einem Molverhältnis von 1:10 bis 10:1  
eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren A) und B) in einem Molverhältnis von 1:5 und 5:1 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren A) und B) in einem Molverhältnis von 1:2 bis 2:1 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünnungsmittel C) ein Gemisch aus Methanol, Wasser und ggf. weiteren organischen Lösungsmitteln eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel C) zu mehr als 50 Gew.-% aus Wasser besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel C) zu mehr als 80 Gew.-% aus Wasser besteht.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (B) tert-Butylmethacrylat verwendet wird.

8. Verfahren gemäß ein Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat durch Erwärmen unter Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte zu einem Polymethacrylimid umgesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylester des Copolymerisats zunächst durch Katalyse gespalten werden und das Reaktionsprodukt in einem zweiten Schritt durch Erwärmen zu einem Polymethacrylimid umgesetzt wird.
10. Zusammensetzung enthaltend Copolymerisat gemäß einem der oben stehenden Ansprüche sowie zusätzliche Treibmittel.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Treibmittel um einen Alkohol mit 3-8 Kohlenstoffatomen, Harnstoff, N-Monomethyl- und/oder N,N'-Dimethylharnstoff, Ameisensäure, Formamid und/oder Wasser handelt.
12. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man Copolymerisat oder eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zu einem Formkörper verpresst und anschließend durch Erwärmen aufschäumt.
13. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 11 erhältlichen Copolymerisate als allgemeine Formmasse.
14. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 13 zur Herstellung von Schäumen.

15. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man Formmasse gemäß Anspruch 13 durch Schaumextrusion oder Schaumspritzguss verarbeitet.
16. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlichen Copolymerisate zur Verwendung bzw. Herstellung von Beschichtungsmitteln.
17. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlichen Copolymerisate zur Verwendung bzw. Herstellung von Membranmaterialien.
18. Verwendung der in den Ansprüchen 12, 14 und 15 genannten Schäume in Sandwichkonstruktionen.
19. Verwendung der nach einem der vorstehenden Ansprüche herstellbaren Schäume oder Sandwichkonstruktionen in Raum-, Luft-, Wasser- oder Landfahrzeugen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/009472

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/52 C08F2/16 C08F220/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 50 484 A (ROEHM GMBH) 8 May 2003 (2003-05-08) the whole document	1-19
X	US 3 299 010 A (SAMOUR CARLOS M) 17 January 1967 (1967-01-17) column 19 - column 21; example 41	1-9, 16

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 December 2004

Date of mailing of the International search report

16/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

Information on patent family members

PCT/EP2004/009472

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10150484	A	08-05-2003	DE WO	10150484 A1 03033556 A1	08-05-2003 24-04-2003
US 3299010	A	17-01-1967	BE	658320 A	30-04-1965
			BE	639570 A	
			DE	1594069 A1	30-07-1970
			DE	1594073 A1	04-02-1971
			DK	121916 B	20-12-1971
			DK	119838 B	01-03-1971
			FI	45232 B	31-12-1971
			FI	46625 B	31-01-1973
			FR	1391744 A	12-03-1965
			FR	87154 E	24-06-1966
			GB	1072331 A	14-06-1967
			GB	1098489 A	10-01-1968
			NL	131750 C	
			NL	300138 A	
			NL	6414378 A	25-10-1965
			NO	126030 B	11-12-1972
			NO	128825 B	14-01-1974
			SE	335397 B	24-05-1971
			SE	337441 B	09-08-1971

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/009472

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F220/52 C08F2/16 C08F220/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 50 484 A (ROEHM GMBH) 8. Mai 2003 (2003-05-08) das ganze Dokument	1-19
X	US 3 299 010 A (SAMOUR CARLOS M) 17. Januar 1967 (1967-01-17) Spalte 19 - Spalte 21; Beispiel 41	1-9, 16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trauner, H-G



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009472

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10150484	A	08-05-2003	DE WO	10150484 A1 03033556 A1	08-05-2003 24-04-2003
US 3299010	A	17-01-1967	BE	658320 A	30-04-1965
			BE	639570 A	
			DE	1594069 A1	30-07-1970
			DE	1594073 A1	04-02-1971
			DK	121916 B	20-12-1971
			DK	119838 B	01-03-1971
			FI	45232 B	31-12-1971
			FI	46625 B	31-01-1973
			FR	1391744 A	12-03-1965
			FR	87154 E	24-06-1966
			GB	1072331 A	14-06-1967
			GB	1098489 A	10-01-1968
			NL	131750 C	
			NL	300138 A	
			NL	6414378 A	25-10-1965
			NO	126030 B	11-12-1972
			NO	128825 B	14-01-1974
			SE	335397 B	24-05-1971
			SE	337441 B	09-08-1971